

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 28 JUN 2004	
WIPO	PCT

EP04/6010

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 103 28 844.9  
Anmeldetag: 26. Juni 2003  
Anmelder/Inhaber: Consortium für elektrochemische Industrie  
GmbH, 81379 München/DE  
Bezeichnung: Alkoxy silantermierte Prepolymere  
IPC: C 08 G, C 08 L, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 01. April 2004.  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Kahle

## Alkoxysilanterminierte Prepolymere

Die Erfindung betrifft alkoxysilanterminierte Prepolymere und Prepolymere enthaltende Massen.

5

Prepolymersysteme, die über reaktive Alkoxsilylgruppen verfügen, sind seit langem bekannt und werden vielfach zur Herstellung von elastischen Dicht- und Klebstoffen im Industrie- und Baubereich verwendet. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und geeigneten Katalysatoren sind diese alkoxy-silantermierten Prepolymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen und Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung miteinander zu kondensieren. Somit lassen sich diese Prepolymere u.a. als einkomponentige Systeme verwenden, welche den Vorteil einer einfachen Handhabung besitzen, da keine zweite Komponente zudosiert und eingemischt werden muß.

Ein weiterer Vorteil von alkoxysilanterminierten Prepolymeren besteht in der Tatsache, daß bei der Härtung weder Säuren noch Oxime oder Amine freigesetzt werden. Anders als bei Kleb- oder Dichtstoffen auf Isocyanatbasis entsteht auch kein CO<sub>2</sub>, das als gasförmige Komponente zu einer Blasenbildung führen kann. Anders als isocyanatbasierende Systeme sind alkoxysilan-terminierte Prepolymermischungen auch toxikologisch in jedem Falle unbedenklich. Je nach Gehalt an Alkoxysilangruppen und deren Aufbau bilden sich bei der Härtung dieses Prepolymerotyps hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder aber hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

30

Alkoxysilanterminierte Prepolymere können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise besitzen diese Prepolymere ein organisches Rückgrat, d.h. sie sind beispielsweise aus Polyurethanen, Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten, Polyvinylestern, Ethylen-Olefincopolymeren, Styrol-Butadiencopolymeren oder Polyolefinen aufgebaut, beschrieben u.a. in EP 0 372 561, EP 0 269 819, WO 00/37533, US 6,207,766 und US

3,971,751. Daneben sind aber auch Systeme weit verbreitet, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in WO 96/34030 und US 5,254,657).

5 Bei einem besonders vorteilhaften Herstellverfahren werden alkoxysilantermierte Prepolymere durch Umsatz von Polyolen, z.B. von Polyester- oder Polyetherpolyolen, mit einem  $\gamma$ -Isocyanatopropyl-alkoxysilan umgesetzt. Alternativ können hier auch OH-terminierte Prepolymere, hergestellt aus einem Polyol  
10 und einem Unterschluß eines Di- oder Polyisocyanates, mit einem  $\gamma$ -Isocyanatopropyl-alkoxysilan zu alkoxysilanterminierten Prepolymeren umgesetzt werden. Derartige Systeme sind beispielsweise in EP 0 931 800, EP 0 070 475 oder US 5,068,304 beschrieben.

15

Bei einem zweiten besonders vorteilhaften Herstellungsverfahren für alkoxysilantermierte Prepolymere wird von Polyolen, z.B. von Polyether- oder Polyesterpolyolen, ausgegangen, die in einem ersten Reaktionsschritt mit einem Überschuß eines Di-  
20 oder Polyisocyanates umgesetzt werden. Anschließend werden die dabei erhaltenen isocyanatterminierten Prepolymere mit einem  $\gamma$ -aminopropylfunktionellen Alkoxy silan zu dem gewünschten alkoxysilanterminierten Prepolymer umgesetzt. Derartige Systeme sind beispielsweise in EP 1 256 595, EP 0 569 360 oder EP 0 082 528 oder DE 198 49 817 beschrieben.

In DE 198 49 817 wird zudem festgestellt, daß bei der Herstellung der dabei als Zwischenprodukt dienenden isocyanatterminierten Prepolymere gegebenenfalls auch untergeordnete Mengen an niedermolekularen 2- und 3-wertigen Alkoholen mitverwendet werden können. Allerdings führen diese untergeordneten Mengen eines Alkohols zu keinerlei Eigenschaftsverbesserungen von den resultierenden Prepolymeren oder deren Aushärtungsprodukten.  
35 Nachteilig an den beschriebenen Systemen ist deren nur mäßige Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit, sowohl in Form von Luftfeuchtigkeit als auch in Form von gegebenenfalls

zugesetztem Wasser. Um auch bei Raumtemperatur eine hinreichende Härtungsgeschwindigkeit zu erreichen, ist daher der Zusatz eines Katalysators unbedingt erforderlich. Das ist vor allem deshalb problematisch, da die in der Regel als Katalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch bedenklich sind. Zudem enthalten die Zinnkatalysatoren oftmals auch noch Spuren hochtoxischer Tributylzinnderivate.

Besonders problematisch ist die relativ geringe Reaktivität der alkoxysilantermittelten Prepolymersysteme, wenn keine Methoxysilylterminierungen sondern die nochmals unreaktiveren Ethoxysilylterminierungen verwendet werden. Gerade ethoxysilyltermittelte Prepolymere wären jedoch in vielen Fällen besonders vorteilhaft, weil bei ihrer Aushärtung lediglich Ethanol als Spaltprodukt freigesetzt wird.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde bereits nach zinnfreien Katalysatoren gesucht. Denkbar sind hier vor allem titanhaltige Katalysatoren, z.B. Titantetraisopropoxylat oder Bis-(acetylacetonato)-diisobutyttitanat (beschrieben u.a. in EP 0 885 933). Allerdings besitzen diese Titankatalysatoren den Nachteil, daß sie nicht gemeinsam mit zahlreichen stickstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt werden können, da letztere hier als Katalysatorgifte wirken. Die Verwendung von stickstoffhaltigen Verbindungen, z.B. als Haftvermittler, wäre in vielen Fällen jedoch wünschenswert. Zudem dienen Stickstoffverbindungen, z.B. Aminosilane, in vielen Fällen als Edukte bei der Herstellung der silantermittelten Prepolymere.

Einen großen Vorteil können daher alkoxysilantermittelte Prepolymersysteme darstellen, wie sie beispielsweise in DE 101 42 050 beschrieben sind. Diese Prepolymere zeichnen sich dadurch aus, daß sie Alkoxysilylgruppen enthalten, die nur durch einen Methylspacer von einem elektronegativen Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar getrennt sind, d.h. von einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom. Dadurch besitzen diese Prepolymere eine extrem hohe Reaktivität gegenüber (Luft-)Feuchtigkeit, so daß sie zu Prepolymer-

abmischungen verarbeitet werden können, die auch mit wenig oder sogar ohne Katalysatoren auskommen können, die Titan, Zinn oder weitere (Schwer-)Metalle enthalten, und dennoch bei Raumtemperatur mit hinreichend kurzen Klebfreizeiten bzw. mit 5 hinreichend hoher Geschwindigkeit aushärten.

In DE 101 42 050 wird zudem festgestellt, daß zur Herstellung von alkoxy silanterminierten Prepolymeren prinzipiell auch monomere Alkohole/Amine mit mindestens zwei OH-/NH-Funktionen 10 in Kombination mit Di- oder Polyisocyanaten sowie organofunktionalen Silanen eingesetzt werden können. Allerdings werden hier keinerlei Alkohol-/Amingehalte oder aber Mengenverhältnisse zwischen dem monomeren Alkoholen/Aminen und weiteren Prepolymerbausteinen beschrieben, die zu einer 15 Eigenschaftsverbesserung des Prepolymers führen. Auch wird nicht beschrieben, daß der Einsatz von monomeren Alkoholen/Aminen bei der Prepolymersynthese überhaupt geeignet sein könnte, um Eigenschaften von silanterminierten Prepolymeren oder deren Aushärtungsprodukten zu verbessern.

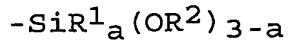
Alle alkoxy silanterminierten Prepolymere des Standes der Technik weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie bei einer Aushärtung nur zu Massen mit einer mäßigen Reißfestigkeit und/oder Reißdehnung führen. Ausnahme stellen hier lediglich 20 Systeme mit einem hohen Gehalt an Harnstoffeinheiten im Prepolymer dar, wie sie beispielsweise in DE 21 55 258 beschrieben werden. Dieser hohe Gehalt an Harnstoffeinheiten führt jedoch dazu, daß diese Prepolymere bereits im unvernetzten Zustand fest sind und nur in stark verdünnten 25 Lösungen mit einem Feststoffgehalt << 50 % handhabbar sind. Derartige Prepolymerlösungen sind für die meisten Anwendungen 30 völlig ungeeignet.

Silanvernetzende Abmischungen, die zu Massen mit hoher 35 Reißfestigkeit und Bruchdehnung aushärten, werden vor allem bei Klebstoffanwendungen, u.a. in der Automobilindustrie, gefordert.

Ein Ansatz zur Verbesserung der Reißfestigkeit von alkoxy silanvernetzenden Klebstoffen kann der Einsatz von optimierten Füllstoffgemischen darstellen, die in das alkoxy silanterminierte Polymer eingearbeitet werden. Ein  
5 derartiges Verfahren wird in EP 1 256 595 beschrieben. Hier werden einem alkoxy silanterminierten Prepolymer eine bestimmte Rußsorte sowie feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat zugemischt. Mit diesem System konnten zwar hervorragende Reißdehnungen von 4,0 - 5,9 MPa erreicht werden, die  
10 erzielbaren Bruchdehnungen hingegen waren mit 250 - 300 % jedoch noch nicht befriedigend. Zudem lassen sich mit derartigen rußgefüllten Massen lediglich schwarze Klebstoffe herstellen. Andere Farben, obgleich oftmals erwünscht, sind nicht möglich. Außerdem kann es, z.B. wenn man aus optischen  
15 Gründen transparente Massen erhalten will, wünschenswert sein, ganz auf Füllstoffe zu verzichten.

Es bestand die Aufgabe, Massen aus Basis silanterminierter Prepolymere mit verbesserter Reißfestigkeit und Bruchdehnung bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile nicht  
20 aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind Prepolymere (A) mit Endgruppen  
25 der allgemeinen Formel [1]



[1]

wobei  
30 R<sup>1</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,  
R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,  
35 a eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten,  
wobei die Prepolymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung von

- 1) Polyol (A1) mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von 1000 bis 25000,
- 2) niedermolekularem Alkohol (A2) mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und einem Molekulargewicht von 5 62 bis 300,
- 3) Di- oder Polyisocyanat (A3) und
- 4) Alkoxsilan (A4), welches über eine Isocyanatgruppe oder über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen,  
wobei der niedermolekulare Alkohol (A2) und das Polyol (A1) in 10 einem molaren Verhältnis von 0,3:1 bis 7:1 eingesetzt werden.

Bei der Herstellung der alkoxsilanvernetzenden Prepolymere (A) werden neben Di- oder Polyisocyanaten und organofunktionellen Silanen eine bestimmte Mischung aus langketigen Polyolen (A1) und niedermolekularen Alkoholen (A2) verwendet. Die so hergestellten Prepolymere (A) weisen nach der Vernetzung unabhängig von gegebenenfalls verwendeten Füllstoffen eine erheblich verbesserte Reißfestigkeit sowie eine erheblich verbesserte Bruchdehnung auf. Auch Massen (M), die die silanterminierten Prepolymere (A) enthalten, zeigen die verbesserte Reißfestigkeit und Bruchdehnung.  
15  
20

Die Prepolymere (A) sind bevorzugt isocyanatfrei.

Bevorzugt wird dabei ein molares Verhältnis des niedermolekularen Alkohols (A2) zum Polyol (A1) von 0,5:1 bis 25 5:1, wobei ein Verhältnis dieser beiden Komponenten von 0,7:1 bis 3:1 besonders bevorzugt wird. Sowohl beim niedermolekularem Alkohol (A2) als auch beim Polyol (A1) werden Verbindungen mit 30 zwei OH-Gruppen bevorzugt, die bei der Prepolymersynthese zu linearen und unverzweigten Prepolymeren (A) führen.

Die Wirkungsweise der Kombination eines niedermolekularen Alkohols (A2) und eines Polyols (A1) während der 35 Prepolymersynthese besteht darin, daß der Einsatz des Alkohols (A2) in der Prepolymersynthese durch dessen Reaktion mit den Isocyanatgruppen des Di- oder Polyisocyanates (A3) oder mit einem gegebenfalls vorhandenen isocyanatfunktionellen Silan

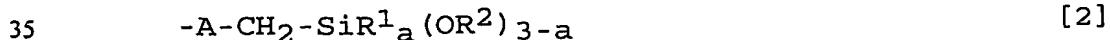
(A4) in der resultierenden Polymerkette zu einer erhöhten Dichte an Urethaneinheiten führt. Diese verbessert die mechanischen Eigenschaften der Prepolymere (A) und Prepolymere (A) enthaltenden Massen (M) nach deren Aushärtung.

5

Vor allem aber führt der Einsatz des niedermolekularen Alkohols (A2) in Kombination mit einem oder mehreren langkettigen Polyolen (A1) dazu, daß Prepolymerketten gebildet werden, in denen die Urethaneinheiten nicht gleichmäßig verteilt sind. So 10 bilden sich durch den Einbau eines Polyolmoleküls (A1) in die Prepolymerkette stets ein langer urethangruppenfreier Kettenabschnitt, während der Einbau des niedermolekularen Alkohols (A2) stets zu (mindestens) zwei Urethaneinheiten 15 führt, die nur durch einen sehr kurzen, aus wenigen Kohlenstoffatomen bestehenden Kettenabschnitt getrennt sind. Werden Polyol (A1) und niedermolekularer Alkohol (A2) in dem erfindungsgemäßen relativen Verhältnis zueinander eingesetzt, so wirkt sich diese ungleichmäßige Anordnung der Urethaneinheiten im Polymer ungewöhnlich positiv auf die 20 Reißfestigkeit der ausgehärteten Masse (M) aus. So lassen sich mit den Prepolymeren (A) Massen (M) mit deutlich besserer Reißfestigkeit herstellen, als dies mit herkömmlichen Prepolymeren mit einer relativ gleichmäßigen Verteilung der Urethaneinheiten in der Prepolymerkette möglich ist. Dies gilt auch dann, wenn die Prepolymere (A) und nicht erfindungsgemäßen Prepolymere in ihren übrigen Merkmalen wie mittlere Kettenlänge, Urethan-, Harnstoff- und Silylgruppendichte übereinstimmen und beide Polymere aus demselben Polyoltyp (z.B. 25 Polypropylenglykol), Isocyanat- und Silantypen aufgebaut sind.

30

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung verfügen die alkoxysilanterminierten Polymere (A) über Endgruppen der allgemeinen Formel [2]



wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -(R<sup>3</sup>)N-, -O-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-O-, -NH-CO-NH-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-NH-, -NH-CO-N(R<sup>4</sup>)-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-N(R<sup>4</sup>)-,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest,

R<sup>4</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest bedeuten

und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und a die bei der allgemeinen Formel [1] angegebenen Bedeutungen aufweisen.

Die Polymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [2] zeichnen sich dadurch aus, daß sie Alkoxsilylgruppen enthalten, die nur durch einen Methylspacer von einem elektronegativen Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar getrennt sind. Dadurch besitzen diese Polymere eine extrem hohe Reaktivität gegenüber (Luft-) Feuchtigkeit, so daß sie zu Polymerabmischungen (M) verarbeitet werden können, die auch mit wenig oder sogar ohne Zinnkatalysator, bevorzugt ohne Zinn- oder Titankatalysator, besonders bevorzugt ganz ohne schwermetallhaltigen Katalysator bei Raumtemperatur mit hinreichend kurzen Klebfreizeiten bzw. mit hinreichend hoher Geschwindigkeit aushärten.

Als Reste R<sup>1</sup> werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt. Bei den Resten R<sup>2</sup> handelt es sich bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen und als Rest R<sup>3</sup> wird Wasserstoff bevorzugt, während es sich bei den Resten R<sup>4</sup> bevorzugt um Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl- und Phenylreste handelt.

Besonders bevorzugt sind alkoxsilylterminierte Polymere (A), deren vernetzbare Alkoxsilylgruppen durch einen Methylspacer

von einer Bindegruppe wie Urethan- oder Harnstoffgruppen getrennt sind, d.h. Polymere (A) der allgemeinen Formel [2], bei denen A ausgewählt wird aus den Gruppen  $-O-CO-N(R^3)-$ ,  $-N(R^3)-CO-O-$ ,  $-N(R^4)-CO-NH-$ , und  $-NH-CO-N(R^4)-$ .

5

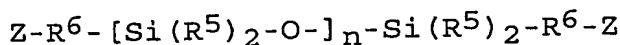
Besonders günstige Eigenschaften weisen dabei Prepolymere (A) auf, die mit Alkoxsilylgruppen der allgemeinen Formel [2] terminiert sind, wenn diese Alkoxsilylgruppen zu mindestens 50 % aus Dialkoxsilylgruppen (Formel [2] mit  $a = 1$ ) bestehen. So kann ein zu hoher Gehalt an Monoalkoxsilylgruppen in den Prepolymeren (A) zu einem Verlust an Reißfestigkeit führen, während hohe Gehalte an Trialkoxsilylgruppen zu einer Verringerung der Reißdehnung führen können, ohne die Reißfestigkeit signifikant zu steigern. Die entsprechenden Prepolymere (A), deren Alkoxsilylgruppen zu mindestens 50 % aus Dialkoxsilylgruppen der allgemeinen Formel [2] mit  $a = 1$  bestehen, werden daher bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Prepolymere (A) mit einem Anteil an Dialkoxsilylgruppen der allgemeinen Formel [2] von mindestens 70 %, wobei Prepolymere (A), die ausschließlich Dialkoxsilylgruppen der allgemeinen Formel [2] enthalten, nicht nur besonders bevorzugt sondern auch logistisch einfach zugänglich sind, da zur ihrer Herstellung lediglich ein Silantyp (A4) benötigt wird.

Die Hauptketten der alkoxsilanterminierten Polymere (A) können verzweigt oder unverzweigt sein, wobei unverzweigte oder nur schwach verzweigte Hauptketten bevorzugt werden. Die mittleren Kettenlängen können beliebig, entsprechend der jeweils gewünschten Eigenschaften sowohl der unvernetzten Mischung als auch der ausgehärteten Masse, angepaßt werden.

Als Polyole (A1) für die Herstellung der Prepolymere (A) können prinzipiell sämtliche Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von 1000 bis 25000 eingesetzt werden. Dabei kann es sich beispielsweise um hydroxylfunktionelle Polyether, Polyester, Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polysiloxane, Polyamide, Polyvinylester,

Polyvinylhydroxide oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefincopolymere oder Styrol-Butadiencopolymere handeln.

- 5 Bevorzugt werden Polyole (A1) mit einem Molekulargewicht Mn von 2000 bis 25000, besonders bevorzugt von 4000 bis 20000 eingesetzt. Besonders geeignete Polyole (A1) sind aromatische und/oder aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Die als 10 Polyole (A1) eingesetzten Polyether und/oder Polyester können dabei sowohl linear als auch verzweigt sein, wobei jedoch unverzweigte, lineare Polyole bevorzugt werden. Zudem können Polyole (A1) auch Substituenten wie z.B. Halogenatome besitzen.
- 15 Ebenso können als Polyole (A1) auch hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polysiloxane der allgemeinen Formel [3]



[3]

- 20 eingesetzt werden, in der R<sup>5</sup> einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methylreste,
- R<sup>6</sup> eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 1-12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt n-Propyl,
- n eine Zahl von 1 bis 3000, bevorzugt eine Zahl von 10 bis 1000 und
- Z eine OH- oder NHR<sup>3</sup>-Gruppe

- bedeuten und R<sup>3</sup> die bei der allgemeinen Formel [2] angegebenen 30 Bedeutungen aufweist.

- Selbstverständlich ist auch der Einsatz beliebiger Mischungen der verschiedenen Polyoltypen möglich. Besonders bevorzugt werden jedoch lineare Polyetherpolyole, insbesondere 35 Polypropylenglycole als Polyole (A1) verwendet.

Als niedermolekulare Alkohole mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül (A2) eignen sich prinzipiell sämtliche entsprechende Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 32 bis 300. Bevorzugt werden hier jedoch niedermolekulare

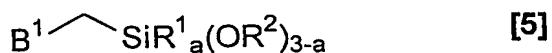
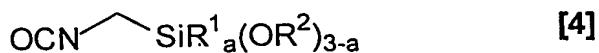
5 Diole eingesetzt, wie z.B. Glycol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, sämtliche regioisomere Penta- und Hexadiole sowie Etylenglykol oder Propylenglykol. Einen besonders bevorzugten niedermolekularen Alkohol (A2) stellt 1,4-Butandiol dar.

10

Als Di- oder Polyisocyanate (A3) für die Herstellung der Prepolymere (A) können prinzipiell sämtliche gebräuchlichen Isocyanate eingesetzt werden, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Gängige Diisocyanate (A3) sind beispielsweise 15 Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen, Tollylendiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), perhydriertes MDI (H-MDI) oder 20 auch von Hexamethylendiisocyanat (HDI). Beispiele für Polyisocyanate (A3) sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocanat oder Isocyanurat- oder Biuret-triisocyanate. Sämtliche Di- und/oder Polyisocyanate (A3) können einzeln oder auch in Mischungen eingesetzt werden. 25 Bevorzugt werden jedoch ausschließlich Diisocyanate eingesetzt. Falls die UV-Stabilität der Prepolymere (A) oder der aus diesen Prepolymeren hergestellten ausgehärteten Materialien auf Grund der jeweiligen Anwendung von Bedeutung ist, werden bevorzugt aliphatische Isocyanate als Komponente (A3) verwendet.

30

Als Alkoxy silane (A4) für die Herstellung der Prepolymere (A) können prinzipiell sämtliche Alkoxy silane eingesetzt werden, die entweder über eine Isocyanatfunktion oder über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen. Die Alkoxy silane dienen zum 35 Einbau der Alkoxy silylterminierungen in die Prepolymere (A). Als Alkoxy silane (A4) werden dabei vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, welche ausgewählt werden aus Silanen der allgemeinen Formeln [4] und [5]



wobei

5     $\text{B}^1$  eine  $\text{OH}^-$ -,  $\text{SH}^-$ -,  $\text{NH}_2^-$ - oder eine  $\text{HR}^4\text{N}$ -Gruppe bedeutet und  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und a die bei den allgemeinen Formeln [1] und [2]  
 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

10   Die isocyanatreaktive Gruppe  $\text{B}^1$  in der allgemeinen Formel [5]  
 stellt dabei bevorzugt eine  $\text{HR}^4\text{N}$ -Gruppe dar.

Dabei können einzelne Silane (A4) sowie auch Mischungen  
 verschiedener Silane (A4) eingesetzt werden. Die entsprechenden  
 Silane lassen sich durch eine Reaktion aus Chlormethyl-  
 15   trialkoxysilan, Chlormethyldialkoxyethylsilan oder  
 Chlordimethylalkoxyethylsilan mit einem Amin der allgemeinen  
 Formel  $\text{NH}_2\text{R}^4$ , d.h. aus sehr einfachen und preiswerten Edukten,  
 problemlos in nur einem Reaktionsschritt herstellen.

20   Die Herstellung der Prepolymere (A) erfolgt durch ein einfaches  
 Zusammengeben der beschriebenen Komponenten, wobei  
 gegebenenfalls noch ein Katalysator zugegeben und/oder bei  
 erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann. Dabei reagieren die  
 Isocyanatgruppen der Di- und/oder Polyisocyanate (A3) sowie -  
 25   falls vorhanden - die Isocyanatgruppen des Silans der  
 allgemeinen Formel [4] mit den OH- bzw. NH-Funktionen der  
 zugegebenen Polyole (A1) und niedermolekularen Alkohole (A2)  
 sowie - falls vorhanden - mit den OH- bzw. NH-Funktionen der  
 Silane der allgemeinen Formel [5]. Ob der relativ hohen  
 30   Exothermie dieser Reaktionen kann es dabei vorteilhaft sein,  
 die einzelnen Komponenten sukzessive zuzugeben, um die  
 freiwerdende Wärmemenge besser kontrollieren zu können. Die  
 Zugabereihenfolge und -geschwindigkeit der einzelnen

Komponenten kann dabei beliebig gestaltet werden. Auch können die verschiedenen Rohstoffe sowohl einzeln als auch in Mischungen vorgelegt bzw. zugegeben werden. Auch eine kontinuierliche Prepolymerherstellung, z.B. in einem  
5 Röhrenreaktor, ist möglich.

Die Konzentrationen aller an sämtlichen Reaktionsschritten beteiligten Isocyanatgruppen und aller isocyanatreaktiven Gruppen sowie die Reaktionsbedingungen sind dabei bevorzugt so  
10 gewählt, daß im Laufe der Prepolymersynthese sämtliche Iso- cyanatgruppen abreagieren. Das fertige Prepolymer (A) ist somit isocyanatfrei. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfin- dung sind die Konzentrationsverhältnisse sowie die Reaktions- bedingungen so gewählt, daß nahezu sämtliche Kettenenden (> 80  
15 % der Kettenenden, besonders bevorzugt > 90 % der Kettenenden) der Prepolymere (A) mit Alkoxsilylgruppen terminiert sind.

Bei einem bevorzugten Herstellungsverfahren wird die Isocyanatkomponente (A3) in einem ersten Reaktionsschritt mit  
20 der Polyolkomponente (A1) sowie mit der Alkoholkomponente (A2) umgesetzt, wobei - entsprechend der eingesetzten Mengenverhältnissen - ein hydroxyl- oder isocyanatterminiertes Prepolymer erhalten wird. Die Komponenten (A1) und (A2) können dabei nacheinander oder auch als Mischung eingesetzt werden. In  
25 einem zweiten Reaktionsschritt werden diese hydroxyl- oder isocyanatterminierten Prepolymere dann mit einem Silan der allgemeinen Formel [4] oder [5] umgesetzt, wobei die Konzentrationen so gewählt sind, daß sämtliche Isocyanatgruppen abreagieren. Es resultiert das silanterminierte Prepolymer (A).  
30 Eine gesonderte Reinigung oder sonstige Aufarbeitung des Prepolymers (A) ist dabei nicht erforderlich.

Bei diesem Herstellungsverfahren werden bevorzugt Aminosilane der allgemeinen Formel [4] mit  $B^1 = HR^4N^-$  als Silane (A4)  
35 verwendet und mit einem isocyanatterminierten Prepolymer umgesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Silan dabei im Überschuß eingesetzt. Der Überschuß beträgt bevorzugt 20-400 %, besonders bevorzugt 50-

200 %. Das überschüssige Silan kann dem Prepolymer zu jedem beliebigen Zeitpunkt zugesetzt werden, bevorzugt wird der Silanüberschuß jedoch bereits während der Synthese der Prepolymere (A) zugegeben.

5

Wenn bei der Herstellung der Prepolymere (A) ein Überschuß eines Silans (A<sub>4</sub>) der allgemeinen Formel [5] eingesetzt wird, können mit den Prepolymeren (A) Massen (M) mit besonders hoher Reißfestigkeit hergestellt werden.

10

Die bei der Herstellung der Prepolymere (A) auftretenden Reaktionen zwischen Isocyanatgruppen und isocyanatreaktiven Gruppen können gegebenenfalls durch einen Katalysator beschleunigt werden. Bevorzugt werden dabei dieselben

15 Katalysatoren eingesetzt, die unten auch als

Härtungskatalysatoren (C) aufgeführt sind. Gegebenenfalls ist es sogar möglich, daß die Herstellung der Prepolymere (A) durch dieselben Katalysatoren katalysiert wird, die später bei der Aushärtung der fertigen Prepolymerabmischungen auch als  
20 Härtungskatalysator (C) dient. Dies hat den Vorteil, daß der Härtungskatalysator (C) bereits in dem Prepolymer (A) enthalten ist und bei der Compoundierung der fertigen Prepolymer- abmischung (M) nicht mehr gesondert zugegeben werden muß. Selbstverständlich können dabei anstelle eines Katalysators auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden.

Um bei Raumtempratur eine schnelle Aushärtung der Massen (M) zu erreichen, kann gegebenenfalls ein Härtungskatalysator (C) zugesetzt werden. Wie bereits erwähnt kommen hier u.a. die zu diesem Zwecke üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc., in Frage. Des weiteren können auch Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, 35 Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, oder auch Amine, z.B. Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-amino-

ethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenlyamin, N-Ethylmorpholinin etc., eingesetzt werden. Auch organische oder anorganische Brönstedssäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Benzoylchlorid, Salzsäure,

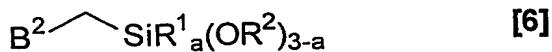
5 Phosphorsäure deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-) Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren [C] geeignet. Daneben können hier aber auch zahlreiche weitere organische und anorganische Schwermetallverbindungen sowie organische und anorganische 10 Lewissäuren oder -basen eingesetzt werden. Zudem kann die Vernetzungsgeschwindigkeit auch durch die Kombination verschiedener Katalysatoren bzw. von Katalysatoren mit verschiedenen Cokatalysatoren weiter gesteigert bzw. genau auf den jeweiligen Bedarf hin abgestimmt werden. Dabei werden 15 Abmischungen (M) deutlich bevorzugt, die Prepolymere (A) mit hochreaktiven Alkoxyisilylgruppen der allgemeinen Formel [2] enthalten, und somit keine schwermetallhaltigen Katalysatoren (C) benötigen, um auch bei Raumtemperatur ausreichend kurze Härtungszeiten zu erreichen.

20 Der Einsatz von Prepolymeren (A) mit Silantermini der allgemeinen Formel [2] hat zudem den besonderen Vorteil, daß sich so auch Prepolymere (A) herstellen lassen, welche ausschließlich Ethoxysilylgruppen enthalten, d.h. Silylgruppen der allgemeinen Formel [2] mit  $R^2 = \text{Ethyl}$ . Diese Massen (M) sind gegenüber Feuchtigkeit so reaktiv, daß sie auch ohne Zinnkatalysatoren mit hinreichend hoher Geschwindigkeit aushärten, obgleich Ethoxysilylgruppen generell weniger reaktiv sind als die entsprechenden Methoxysilylgruppen. So sind auch 25 mit ethoxysilantermittelten Polymeren (A) zinnfreie Systeme möglich. Derartige Polymerabmischungen (M), die ausschließlich ethoxysilantermittelte Polymere (A) enthalten, besitzen den Vorteil, daß sie beim Härten lediglich Ethanol als Spaltprodukt freisetzen. Sie stellen eine bevorzugte Ausführungsform dieser 30 35 Erfahrung dar.

Die Prepolymere (A) werden bevorzugt in Abmischungen (M) eingesetzt, die zudem noch niedermolekulare Alkoxy silane (D)

enthalten. Diese Alkoxysilane (D) können dabei mehrere Funktionen übernehmen. So können sie beispielsweise als Wasserfänger dienen, d.h. sie sollen eventuell vorhandene Feuchtigkeitsspuren abfangen und so die Lagerstabilität der entsprechenden silanvernetzenden Massen (M) erhöhen. Selbstverständlich müssen diese zumindest eine vergleichbar hohe Reaktivität gegenüber Feuchtigkeitsspuren besitzen wie das Prepolymer (A). Geeignet als Wasserfänger sind daher vor allen hochreaktive Alkoxysilane (D) der allgemeinen Formel [6]

10



wobei

$\text{B}^2$  eine  $\text{R}^4\text{O-CO-NH-}$ ,  $\text{R}^4\text{R}^3\text{N-CO-NH-}$ ,  $\text{OH-}$ ,  $\text{OR}^4-$ ,  $\text{SH-}$ ,  $\text{SR}^4-$ ,  $\text{NH}_2-$ ,  $\text{NHR}^4-$ , oder  $\text{N}(\text{R}^4)_2$ -Gruppe bedeutet und  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $a$  die bei den allgemeinen Formeln [1] und [2] angegebenen Bedeutungen aufweisen. Ein besonders bevorzugter Wasserfänger ist dabei das Carbamatosilan, bei dem  $\text{B}^2$  eine  $\text{R}^4\text{O-CO-NH-}$ -Gruppe darstellt.

20

Des weiteren können die niedermolekularen Alkoxysilane (D) auch als Vernetzer und/oder Reaktivverdünner dienen. Zu diesem Zweck sind prinzipiell sämtliche Silane geeignet, die über reaktive Alkoxyethylgruppen verfügen, über die sie während der Aushärtung der Polymerabmischung mit in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut werden können. Die Alkoxysilane (D) können dabei zu einer Steigerung der Netzwerkdichte und damit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Reißfestigkeit, der ausgehärteten Masse (M) beitragen. Zudem können sie auch die Viskosität der entsprechenden Prepolymerabmischungen senken. Als Alkoxysilane (D) eignen sich in dieser Funktion beispielsweise Alkoxyethyltrialkoxy silane und Alkoxyethyl dialkoxyalkylsilane. Als Alkoxygruppen werden dabei Methoxy- und Ethoxygruppen bevorzugt. Zudem können auch die preisgünstigen Alkyltrimethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan

25

30

35

sowie Vinyl- oder Phenyltrimethoxysilan, sowie deren Teilhydrolysate geeignet sein.

Auch können die niedermolekularen Alkoxy silane (D) als  
5 Haftvermittler dienen. Hier können vor allem Alkoxy silane  
eingesetzt werden, die über Aminofunktionen oder  
Epoxyfunktionen verfügen. Als Beispiele seien  $\gamma$ -  
Aminopropyltrialkoxy silane,  $\gamma$ -[N-Aminoethylamino]-  
propyltrialkoxy silane,  $\gamma$ -Glycidoxy-propyltrialkoxy silane sowie  
10 sämtliche Silane der allgemeinen Formel [6], bei denen B<sup>2</sup> für  
eine stickstoffhaltige Gruppe steht, genannt.

Schließlich können die niedermolekularen Alkoxy silane (D) sogar  
als Härtungskatalysatoren oder -cokatalysatoren dienen. Zu  
15 diesem Zweck eignen sich vor allem sämtliche basischen  
Aminosilane, wie z.B. sämtliche Aminopropylsilane, N-  
Aminoethylaminopropylsilane sowie auch sämtliche Silane der  
allgemeinen Formel [6] soweit es sich bei B<sup>2</sup> um eine NH<sub>2</sub>-,  
NHR<sup>4</sup>-, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>-Gruppe handelt.

20 Die Alkoxy silane (D) können den Prepolymeren (A) zu jedem  
beliebigen Zeitpunkt zugegeben werden. Soweit sie über keine  
NCO-reaktiven Gruppen verfügen, können sie sogar bereits  
während der Synthese der Prepolymere (A) zugesetzt werden.  
25 Dabei können, bezogen auf 100 Gewichtsteile Prepolymer (A), bis  
zu 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 40 Gewichtsteile eines  
niedermolekularen Alkoxy silanes (D) zugesetzt werden.

Des weiteren werden Abmischungen aus den alkoxy silantermierten  
30 Prepolymeren (A) üblicherweise Füllstoffe (E) zugegeben. Die  
Füllstoffe (E) führen dabei zu einer erheblichen  
Eigenschaftsverbesserung der resultierenden Abmischungen (M).  
Vor allem die Reißfestigkeit wie auch die Bruchdehnung können  
durch den Einsatz von geeigneten Füllstoffen erheblich  
35 gesteigert werden.

Als Füllstoffe (E) eignen sich dabei sämtliche Materialien, wie sie im Stand der Technik vielfach beschrieben sind. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m<sup>2</sup>/g, 5 wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolith, Calciumcarbonat, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver; verstärkende Füllstoffe, 10 also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern. Die genannten 15 Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff (E), es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen (E) eingesetzt werden.

20

Die Füllstoffe (E) werden bevorzugt in einer Konzentration von 0-90 Gew.-% bezogen auf die fertige Abmischung eingesetzt, wobei Konzentrationen von 30-70 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer bevorzugten Anwendung werden Füllstoff-kombinationen (E) eingesetzt, die neben Calciumcarbonat noch 25 pyrogene Kieselsäure und/oder Ruß enthalten.

Auch Massen (M), welche keine Füllstoffe (E) enthalten, sind 30 bevorzugt. So besitzen die Prepolymere (A) nach der Aushärtung bereits eine relativ hohe Reißdehnung, so daß sie auch ungefüllte Massen (M) ermöglichen. Vorteile ungefüllter Systeme sind deutlich niedrigere Viskosität sowie Transparenz.

35 Die Abmischungen (M) enthaltend die Prepolymere (A) können zudem auch noch geringe Mengen eines organischen Lösungsmittels (F) enthalten. Dieses Lösungsmittel dient dabei der Erniedrigung der Viskosität der unvernetzten Massen (M). Als

Lösungsmittel (F) kommen prinzipiell sämtliche Lösungsmittel sowie Lösemittelmischungen in Betracht. Als Lösungsmittel (F) werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die über ein Dipolmoment verfügen. Besonders bevorzugte Lösungsmittel verfügen über ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Bevorzugte Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether wie z.B. t-Butylmethylether, Ester, wie z.B. Ethylacetat oder Butylacetat sowie Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Butanol oder - besonders bevorzugt - t-Butanol. Die Lösungsmittel (F) werden bevorzugt in einer Konzentrationen von 0-20 Vol.-% bezogen auf die fertige Prepolymermischung incl. aller Füllstoffe (E) eingesetzt, wobei Lösungsmittelkonzentrationen von 0-5 Vol.-% besonders bevorzugt sind.

Die Polymerabmischungen (M) können als weitere Komponenten an sich bekannte Hilfsstoffe, wie von den Komponenten (D) abweichende Wasserfänger und/oder Reaktivverdünner sowie Haftvermittler, Weichmacher, Thixotropiermittel, Fungizide, Flammeschutzmittel, Pigmente etc. enthalten. Auch Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger sowie weitere Stabilisatoren können den Massen (M) zugesetzt werden. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile, sowohl der unvernetzten Polymerabmischungen (M) als auch der ausgehärteten Massen (M), sind derartige Zusätze bevorzugt.

Für die Polymerabmischungen (M) existieren zahllose verschiedene Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Oberflächenbeschichtungen sowie auch bei der Herstellung von Formteilen. Auf Grund ihrer verbesserten Reißfestigkeit sind die Massen (M) besonders für Klebstoffanwendungen geeignet. Der Einsatz der Prepolymere (A) und Polymerabmischungen (M) in Klebstoffen ist daher bevorzugt. Dabei sind sie für zahllose unterschiedliche Untergründe, wie z.B. mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik etc., geeignet.

Die Polymerabmischungen (M) können dabei sowohl in reiner Form als auch in Form von Lösungen oder Dispersionen zum Einsatz kommen.

5 Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und  
10 Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa  
(abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Als Maß für die Reaktivitäten der Polymerabmischungen (M) -  
bzw. für die Reaktivitäten der nicht erfindungsgemäßen  
15 Polymerabmischungen in den Vergleichsbeispielen - sind jeweils  
die Hautbildungszeiten angegeben. Unter Hautbildungszeiten ist  
dabei diejenige Zeitspanne zu verstehen, die nach dem  
Ausbringen des Prepolymers an die Luft vergeht, bis die  
Polymeroberfläche soweit gehärtet ist, daß nach einer Berührung  
20 dieser Oberfläche mit einem Bleistift die Polymermasse nicht  
mehr an diesem haften bleibt.

**Beispiel 1:**

**Herstellung von N-Cyclohexyl-aminomethyl-dimethoxysilan:**

1486,5 g (15 mol) Cyclohexylamin und 600 g Cyclohexan als  
Lösungsmittel werden in einem 4 Liter 4-Hals-Kolben komplett  
vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisiert. Man  
heizt auf eine Temperatur von 85 °C auf und tropft 773,4 g  
(5 mol) Chlormethyl-methyldimethoxysilan über 2 h zu  
30 (Temperatur < 95 °C) und röhrt für weitere 2 Stunden bei 95 °C.  
Nach einer Zugabe von ca. 300 g des Silans fällt vermehrt  
Cyclohexylamin-hydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die  
Suspension bis zum Dosierende gut rührbar. Die Suspension wird  
über Nacht stehen lassen und dann mit ca. 300 ml Cyclohexan  
35 versetzt. Im Teilvakuum wird das überschüssige Amin und das  
Lösungsmittel Cyclohexan bei 60 - 70 °C destillativ entfernt.  
Der Rückstand wird abgekühlt und mit weiteren 300 ml Cyclohexan  
versetzt, um das Hydrochlorid vollständig zu fällen. Die

Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel wiederum im Teilverkavuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (106 - 108 °C bei 15 mbar). Es wird eine Ausbeute von 761 g, d.h. 70% der Theorie erreicht, bei einer 5 Produktreinheit von ca. 99,5 %.

### Beispiel 2:

#### Herstellung von Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO) :

Zu 315 ml Methanol werden unter leichter Rührung 68 g (1,26 mol) Natriummethanolat zugegeben. Nachdem sich das Natriummethanolat bei 65 °C vollständig gelöst hat, werden 10 205 g (1,2 mol) Chlormethyltrimethoxysilan innerhalb von 2 h bei einer Temperatur von 45 - 50 °C zugetropft. Bei der leicht exothermen Neutralisation fällt NaCl aus. Danach wird unter 15 langsamem Abkühlen auf 25 °C 1 Stunde nachgerührt. NaCl wird über eine Fritte por. 3 filtriert und mit wenig Methanol nachgewaschen.

Im Teilverkavuum wird das Lösungsmittel Methanol bei 60 °C 20 entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (78 - 93 °C bei 90 mbar). Es wird eine Ausbeute von 140 g, d.h. 70 % der Theorie erreicht.

### Beispiel 3:

#### Herstellung von Trimethoxysilylmethylcarbaminsäuremethylester (C-TMO) :

61,3 g (7,56 mol) extra fein gemahlenes Kaliumisocyanat werden in einem 1 Liter 4-Hals-Kolben eingewogen. Anschließend werden 30 404 g (0,51 l, 12,6 mol) Methanol, 184,0 g (0,196 l) Dimethylformamid sowie 100,7 g (0,59 mol) Chlormethyltrimethoxysilan eingefüllt. Unter Röhren wurde die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt und insgesamt 10 h unter Rückfluß gehalten, wobei die Siedetemperatur von 100 °C auf 128 °C ansteigt und dann stabil bleibt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das gebildete Kaliumchlorid über eine Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 1,1 l Methanol gewaschen. 35 Im Rotationsverdampfer werden die Lösungsmittel Methanol und

Dimethylformamid entfernt. Die verbliebenen Mengen an Kaliumchlorid werden abgetrennt. Die Rohlösung wird destillativ gereinigt (Kopftemperatur 79 - 85 °C bei 3 mbar). Insgesamt konnten 60,4 g (53 % d. Th. [114 g]) C-TMO erhalten werden.

5

**Beispiel 4:****Herstellung eines Prepolymers (A) :**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit 10 einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim 12200 der Fa. Bayer) vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 2,16 g (24 mmol) 1,4-Butandiol, 12,43 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat (entspricht 15 einem Zinngehalt von 100ppm) zugegeben. Es wird für 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethan- prepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 11,13 g (51,2 mmol) N-Cyclohexylaminomethyldimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden 20 Prepolyermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 370 Pas. problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

**Herstellung von Abmischungen mit Prepolymer (A) :**

Allgemeine Vorschrift (Die konkreten Mengenangaben für die einzelnen Komponenten können der Tabelle 1 entnommen werden. Sind einzelnen Komponenten dabei nicht vorhanden, wird auf die jeweiligen Einarbeitungsschritte verzichtet):

30

Zu dem oben beschriebenen Prepolymer wird Carbamatomethyltrimethoxysilan (C-TMO - hergestellt nach Beispiel 3) zugegeben und 15 Sekunden lang bei 27000 rpm in einem Speedmixer (DAC 150 FV der Firma Hausschild) gemischt. Dann werden Kreide (BLR 3 35 der Firma Omya), HDK V 15 (Wacker Chemie GmbH, Germany) und Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO hergestellt nach Beispiel 2) zugegeben und 2 mal 20 Sekunden bei einer Umdrehung von

30000 rpm gemischt. Schließlich wird Aminopropyltrimethoxysilan (A-TMO - Silquest Al110° der Firma Crompton) hinzugegeben und ebenfalls 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt.

5

Tabelle 1:

Ansatznummer	Bsp. 4-1	Bsp. 4-2	Bsp. 4-3
Polymer	96%	65%	60%
Kreide BLR 3	-	30%	30%
HDK V-15	-	-	5%
Silan1	-	1% C-TMO	1% C-TMO
Silan2	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO	2% A-TMO	2% A-TMO

**Vergleichsbeispiel 1:**

Dieses Vergleichsbeispiel bezieht sich auf das Beispiel 4  
 10 jedoch werden hier anstelle einer Mischung aus 1,4-Butandiol und einem Polypropylenglycol mit der Masse 9500 ein Polypropylenglycol mit der Masse 4000 eingesetzt. Dabei sind die Konzentrationsverhältnisse so gewählt, daß die Prepolymere aus Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 1 weitgehend dieselben mittleren Molekulmassen, Urethan- und Harnstoffgruppendiffekte sowie denselben Silangruppengehalt aufweisen:  
 15

**Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Prepolymers:**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 160 g (40 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 g/mol vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 12,43 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat zugegeben.  
 25 Es wird für 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethanprepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 11,13 g (51,2 mmol) N-Cyclohexylaminomethyl-dimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält eine trübe Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 155 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.  
 30

**Herstellung nicht erfindungsgemäßer Prepolymerabmischungen:**

Allgemeine Vorschrift (Die konkreten Mengenangaben für die einzelnen Komponenten können der Tabelle 2 entnommen werden.

5 Sind einzelnen Komponenten dabei nicht vorhanden, wird auf die jeweiligen Einarbeitungsschritte verzichtet):

Zu dem oben beschriebenen Prepolymer wird Carbamatomethyltrimethoxysilan (C-TMO hergestellt nach Beispiel 3) zugegeben und  
 10 15 Sekunden lang bei 27000 rpm in einem Speedmixer (DAC 150 FV der Firma Hausschild) gemischt. Dann werden Kreide (BLR 3 der Firma Omya), HDK V 15 (Wacker Chemie GmbH, Germany) und Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO hergestellt nach Beispiel 2) und 2 mal 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm  
 15 gemischt. Schließlich wird Aminopropyltrimethoxysilan (A-TMO Silquest A1110° der Firma Crompton) hinzugegeben und ebenfalls 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt.

Tabelle 2:

Ansatznummer	Vbsp. 1-1	Vbsp. 1-2	Vbsp. 1-3
Polymer	96%	65%	60%
Kreide BLR 3	-	30%	30%
HDK V-15	-	-	5%
Silan1	-	1% C-TMO	1% C-TMO
Silan2	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO	2% A-TMO	2% A-TMO

**Vergleichsbeispiel 2**

Dieses Vergleichsbeispiel bezieht sich auf das Beispiel 4. Jedoch wird hier auf den Einsatz von 1,4-Butandiol verzichtet und die Menge des einzusetzenden Isophorondiisocyanates wird  
 25 entsprechend reduziert.

**Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Prepolymers:**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit  
 30 einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim® 12200 der Fa. Bayer) vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum

entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 7,1 g (32 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat zugegeben. Nun werden 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethanprepolymer 5 wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 11,13 g (51,2 mmol) N-Cyclohexylaminomethyldimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr 10 nachweisen. Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 77 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

#### **Herstellung nicht erfundungsgemäßer Prepolymerabmischungen**

Allgemeine Vorschrift (Die konkreten Mengenangaben für die 15 einzelnen Komponenten können der Tabelle 3 entnommen werden. Sind einzelnen Komponenten dabei nicht vorhanden, wird auf die jeweiligen Einarbeitungsschritte verzichtet):

Zu dem oben beschriebenen Prepolymer wird Carbamatomethyltrimethoxysilan (C-TMO hergestellt nach Beispiel 3) zugegeben und 20 15 Sekunden lang bei 27000 rpm in einem Speedmixer (DAC 150 FV der Firma Hausschild) gemischt. Dann werden Kreide (BLR 3 der Firma Omya), HDK V 15 (Wacker Chemie GmbH, Germany) und Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO hergestellt nach Beispiel 2) zugegeben und 2 mal 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt. Schließlich wird Aminopropyltrimethoxysilan (A-TMO Silquest A1110° der Firma Crompton) hinzugegeben und ebenfalls 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt.

30

Tabelle 3:

Ansatznummer	Vbsp. 2-1	Vbsp. 2-2	Vbsp. 2-3
Polymer [%]	96%	65%	60%
Kreide BLR 3 [%]	-	30%	30%
HDK V-15 [%]	-	-	5%
Silan1 [%]	-	1% C-TMO	1% C-TMO
Silan2 [%]	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO
Silan3 [%]	2% A-TMO	2% A-TMO	2% A-TMO

**Beispiel 5:****Eigenschaften der ausgehärteten Prepolymerabmischungen**

Die fertige Prepolymerabmischung wird mit Hilfe eines Rakels in eine 2 mm hohe Teflonform verstrichen, wobei die

5 Durchhärtgeschwindigkeit ca. 2 mm am Tag beträgt. Nach zweiwöchiger Lagerung werden S1-Prüfkörper ausgestanzt, deren Zugeigenschaften nach EN ISO 527-2 an der Z010 der Firma Zwick vermessen werden. Die dabei bestimmten Eigenschaften der jeweiligen Prepolymerabmischungen sind in Tabelle 4

10 aufgelistet. Dabei sind die Abmischungen von

- Beispiel 4.1, Vergleichsbeispiel 1.1 und Vergleichsbsp. 2.1;
- Beispiel 4.2, Vergleichsbeispiel 1.2 und Vergleichsbsp. 2.2;
- Beispiel 4.3, Vergleichsbeispiel 1.3 und Vergleichsbsp. 2.3;

jeweils identisch und unterscheiden sich nur durch das eingesetzte Prepolymer. D.h. die Eigenschaften dieser Massen

15 können jeweils direkt miteinander verglichen werden.

**Tabelle 4:**

Ansatznummer	Bsp. 4-1	Bsp. 4-2	Bsp. 4-3
Hautbildungszeit	1,5 Std.	1,5 Std.	1,5 Std.
Zugfestigkeit [MPa]	1,78	3,05	4,12
Reißdehnung [%]	485,46	724,46	680,8
Modul [MPa]	0,44	0,8	1,23
Shorehärte	30	41	49
Ansatznummer	Vbsp. 1-1	Vbsp. 1-2	Vbsp. 1-3
Hautbildungszeit	2 Std.	2 Std.	30 min
Zugfestigkeit [MPa]	0,51	1,45	2,76
Reißdehnung [%]	323,28	488,85	627,32
Modul [MPa]	0,22	0,44	0,95
Shorehärte	18	30	43
Ansatznummer	Vbsp. 2-1	Vbsp. 2-2	Vbsp. 2-3
Hautbildungszeit	2 Std.	2 Std.	55 min
Zugfestigkeit [MPa]	1,02	1,82	2,49
Reißdehnung [%]	561,76	507,99	511,28
Modul [MPa]	0,24	0,53	0,98
Shorehärte	22	37	41

**20 Beispiel 6:**

Mit diesem Beispiel soll gezeigt werden, daß die Prepolymere (A) auch zur Herstellung von nicht gefüllten Prepolymerabmischungen geeignet sind, die zu Massen mit einer für derartige Systeme aussergewöhnlich hohen Reißfestigkeit geeinget sind.

5

#### **Herstellung eines Prepolymers (A):**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim® 12200 der Fa. Bayer) vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 2,88g (32 mmol) 1,4-Butandiol, 14,21 g (64 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat zugegeben. Es wird für 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethanprepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 13,91 g (64 mmol) N-Cyclohexylaminomethyl-dimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymerabmischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 620 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

#### **Herstellung einer Abmischung mit Prepolymer (A):**

Dieses Prepolymer wird entsprechend Beispiel 4 zu einer Prepolymerabmischung verarbeitet. Dabei wird die in Tabelle 5 dargestellte Rezeptur verwendet.

Tabelle 5:

Ansatznummer	Bsp. 7-1
Polymer	96%
Kreide BLR 3	-
HDK	-
Silani	-
Silan2	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO

Diese besitzt eine Hautbildungszeit von 2 Stunden, eine Bruchdehnung von 812 %, eine Reißfestigkeit von 2,4 MPa und ein 100 %-Modul von 0,3 MPa.

### 5 Vergleichsbeispiel 3:

Dieses Vergleichsbeispiel bezieht sich auf das Beispiel 6. Jedoch wird hier auf den Einsatz von 1,4-Butandiol verzichtet und die Menge des einzusetzenden Isophorondiisocyanates wird entsprechend reduziert.

10

#### **Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Prepolymers:**

Die Herstellung des Polymers erfolgt genauso wie in Beispiel 6 beschrieben, mit dem Unterschied, daß auf den Zusatz von Butandiol verzichtet wurde, und daß 7,1 g (32 mmol) anstelle von 14,21 g (64 mmol) Isophorondiisocyanat eingesetzt werden.

15

#### **Herstellung einer nicht erfindungsgemäßen Prepolymerabmischung**

Aus diesem Prepolymer wird entsprechend Beispiel 4 zu einer Prepolymerabmischung verarbeitet. Dabei wird die Tabelle 6 dargestellte Rezeptur verwendet.

20

Tabelle 6:

Ansatznummer	Vbsp. 5-1
Polymer	96%
Kreide BLR 3	-
HDK	-
Silan1	-
Silan2	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO

### Beispiel 7:

Wie in Bsp. 5 beschrieben werden Probenkörper hergestellt und vermessen. Jedoch werden dabei die in Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 3 hergestellten Prepolymere eingesetzt. Die dabei bestimmten Eigenschaften der jeweiligen Prepolymerabmischungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

30

Tabelle 7:

Ansatznummer	Bsp. 6-1	Vbsp. 3-1
Hautbildungszeit	2 Std.	2 Std.
Zugfestigkeit [MPa]	2,4	1,13
Reißdehnung [%]	812,05	552,31
Modul [MPa]	0,3	0,23
Shorehärte	25	22

**Beispiel 8:**

Dieses Beispiel dient dazu die Leistungsfähigkeit der Prepolymere (A) noch weiter zu belegen.

5

**Herstellung eines Prepolymers (A):**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim® 12200 der Fa. Bayer) vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und bei 60 °C 2,16 g (24 mmol) 1,4-Butandiol, 12,43 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat unter Stickstoff zugegeben. Es wird für 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethanprepolymer wird danach auf 60 °C abgekühlt und mit 13,91g (64 mmol) N-Cyclohexylamino-methyldimethoxymethylsilan versetzt und 60 Minuten bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 505 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

**Herstellung einer Abmischung mit Prepolymer (A):**

25 Dieses Prepolymer wird entsprechend Beispiel 4 zu einer Prepolymerabmischung verarbeitet. Dabei wird die in Tabelle 8 dargestellte Rezeptur verwendet.

Tabelle 8:

Ansatznummer	Bsp. 10-1
Polymer	57,5%
Kreide BLR 3	30%
HDK V15	7,5%
Silan1	1% C-TMO
Silan2	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO

Wie in Bsp. 5 beschrieben werden aus dieser Abmischung Probenkörper hergestellt und vermessen. Diese besitzen eine Häutungszeit von 15 Minuten, eine Reißfestigkeit von 5,4 MPa, eine Bruchdehnung von 667 % und ein 100 %-Modul von 1,8 MPa.

#### Beispiel 9:

Dieses Beispiel dient dazu die Leistungsfähigkeit der Prepolymere (A) noch weiter zu belegen.

#### Herstellung eines Prepolymers (A):

Das Prepolymer wird hergestellt wie in Beispiel 4 beschrieben, mit der Ausnahme, daß statt 11,13g (51,2 mmol) N-  
15 Cyclohexylaminomethyldimethoxymethylsilan 7,42g (34,1 mmol) und zusätzlich 4,64g (17,1 mmol) N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan verwendet werden.

#### Herstellung einer Abmischung mit Prepolymer (A):

Dieses Prepolymer wird entsprechend Beispiel 4 zu einer Prepolymerabmischung verarbeitet. Dabei wird die in Tabelle 9 dargestellte Rezeptur verwendet.

Tabelle 9:

Ansatznummer	Bsp. 10-1
Polymer	60%
Kreide BLR 3	30%
HDK V15	5%
Silan1	1% C-TMO
Silan2	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO

Wie in Bsp. 5 beschrieben werden aus dieser Abmischung Probenkörper hergestellt und vermessen. Diese besitzen eine Hautbildungszeit von 5 Minuten, eine Bruchdehnung von 502 %, eine Reißfestigkeit von 4,2 MPa und ein 100 %-Modul von 5 1,71 MPa.

#### **Beispiel 10:**

Dieses Beispiel dient dazu die Leistungsfähigkeit der Prepolymere noch weiter zu belegen.

10

#### **Herstellung eines Prepolymers (A):**

Das Prepolymer wird hergestellt wie in Beispiel 8 beschrieben. Es werden entsprechend Probenkörper hergestellt, bei denen das Prepolymer vor der Abmischung mit Triveron® versetzt wird.

15

#### **Herstellung einer Abmischung mit Prepolymer (A):**

Dieses Prepolymer wird mit 5 Gew% Triveron® versetzt und entsprechend Beispiel 4 zu einer Prepolymerabmischung verarbeitet. Dabei wird die in Tabelle 10 dargestellte Rezeptur 20 verwendet.

Tabelle 10:

Ansatznummer	Bsp. 11-1
Polymer	55,0%
Kreide BLR 3	30%
HDK V15	10,0%
Silan1	1% C-TMO
Silan2	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO

Wie in Bsp. 5 beschrieben werden aus dieser Abmischung 25 Probenkörper hergestellt und vermessen. Diese besitzen eine Hautbildungszeit von 5 Minuten, eine Bruchdehnung von 633 %, eine Reißfestigkeit von 5,74 MPa und ein 100 %-Modul von 2,09 MPa.

## Patentansprüche :

1. Prepolymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [1]



wobei

$\text{R}^1$  einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-,

Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10

10 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}^2$  einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -

Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

a eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten,

wobei die Prepolymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung

15 von

1) Polyol (A1) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 25000,

2) niedermolekularem Alkohol (A2) mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und einem Molekulargewicht von

20 62 bis 300,

3) Di- oder Polyisocyanat (A3) und

4) Alkoxsilan (A4), welches über eine Isocyanatgruppe oder über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen,

wobei der niedermolekulare Alkohol (A2) und das Polyol (A1) in einem molaren Verhältnis von 0,3:1 bis 7:1 eingesetzt werden.

2. Prepolymere (A) nach Anspruch 1, welche isocyanatfrei sind.

30 3. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die alkoxsilanterminierten Polymere (A) über Endgruppen der allgemeinen Formel [2]



35

verfügen, wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -(R<sup>3</sup>)N-, -O-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-O-, -NH-CO-NH-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-NH-, -NH-CO-N(R<sup>4</sup>)-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-N(R<sup>4</sup>)-,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest,

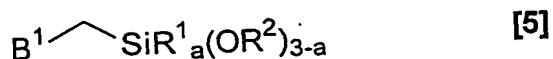
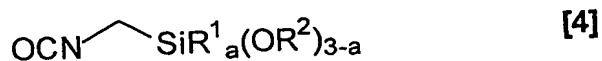
R<sup>4</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und a die bei der allgemeinen Formel [1] gemäss Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

4. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Polyole (A1) ausgewählt werden aus hydroxylfunktionellen Polyethern, Polyester, Polyacrylaten und -methacrylaten, Polycarbonaten, Polystyrolen, Polysiloxanen, Polyamiden, Polyvinylestern, Polyvinylhydroxiden und Polyolefinen.

5. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die niedermolekularen Alkohole (A2) ausgewählt werden aus Glycol, 1,3-Propandiol, 1,3- Butandiol, 1,4-Butandiol, regioisomeren Penta- und Hexadiolen, Etylenglykol und Propylenglykol.

25 6. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 5, bei denen die Di- oder Polyisocyanate (A3) ausgewählt werden aus Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), Tolyldiisocyanat (TDI), Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), perhydriertes MDI (H-MDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), polymerem MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocyanat, Isocyanurat- und Biuret-triisocyanaten.

7. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 6, bei denen die Alkoxy silane (A4) ausgewählt werden aus Silanen der allgemeinen Formeln [4] und [5]



wobei

5       $\text{B}^1$  eine  $\text{OH}^-$ -,  $\text{SH}^-$ -,  $\text{NH}_2^-$ - oder eine  $\text{HR}^4\text{N}$ -Gruppe bedeutet und  
 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  und  $a$  die bei den allgemeinen Formeln [1] und [2]  
 gemäss Anspruch 1 und 3 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

8. Prepolymere (A) gemäss nach Anspruch 1 bis 7 enthaltende Massen (M).

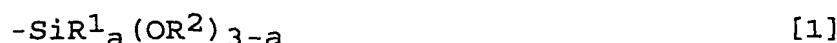
9. Massen (M) nach Anspruch 8, welche Füllstoffe (E) enthalten, die ausgewählt werden aus Calciumcarbonat, Kieselsäure und Ruß.

15      10. Massen (M) nach Anspruch 8, welche keine Füllstoffe (E) enthalten.

20      11. Massen (M) nach den Ansprüchen 8 bis 10, welche 0-20 Vol.-% eines organischen Lösungsmittels (F) enthalten.

**Alkoxy silan terminierte Prepolymere****Zusammenfassung**

5 Gegenstand der Erfindung sind Prepolymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [1]



10 wobei

R<sup>1</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

15 R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,  
a eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten,

wobei die Prepolymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung von  
1) Polyol (A1) mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von

1000 bis 25000,

20 2) niedermolekularem Alkohol (A2) mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und einem Molekulargewicht von 62 bis 300,

3) Di- oder Polyisocyanat (A3) und

4) Alkoxy silan (A4), welches über eine Isocyanatgruppe oder über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen,

25 wobei der niedermolekulare Alkohol (A2) und das Polyol (A1) in einem molaren Verhältnis von 0,3:1 bis 7:1 eingesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**